

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-312768

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl.

G01N 27/41

(21)Application number : 04-120862

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 13.05.1992

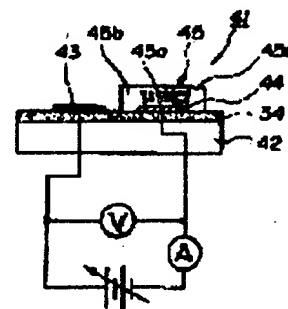
(72)Inventor : KAJIMA TAKAFUMI  
NAKAMURA KATSUAKI  
ISHIBASHI ATSUNARI  
KATO YOSHINORI

## (54) OXIGEN SENSOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To simplify production process and reduce the production cost by suppressing the dispersion of limiting current characteristic to the utmost and unnecessitating any electrode preparation through separate processes for both surfaces of ion conductor.

CONSTITUTION: An oxygen sensor is provided with at least one pair of electrodes 43 and 44 on one surface of an ion conductor 34 and a covered layer 45 on a negative electrode 44 at least, and the portion 45a of the layer 45 locating upward on the electrode is made of inorganic material that can pass through oxygen, while the portion 45b of the layer 45 is made of airtightening metallic material with a proper matching property for inorganic material. When the electrodes are applied with a specified voltage, the oxygen put into the ion conductor will flow in the ion conductor through oxygen pumping action, so that oxygen concentration of sample gas can be measured by measuring the current value because the oxygen ion is used as a carrier. The inorganic material is formed by anode-oxidizing the portion locating upward on the electrode of metallic layer covering the electrode.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-312768

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/41

7235-2 J

G 0 1 N 27/ 46

3 2 5 D

7235-2 J

3 2 5 H

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-120862

(22)出願日 平成4年(1992)5月13日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 鹿嶋 孝文

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電

線株式会社内

(72)発明者 中村 克明

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電

線株式会社内

(72)発明者 石橋 功成

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電

線株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

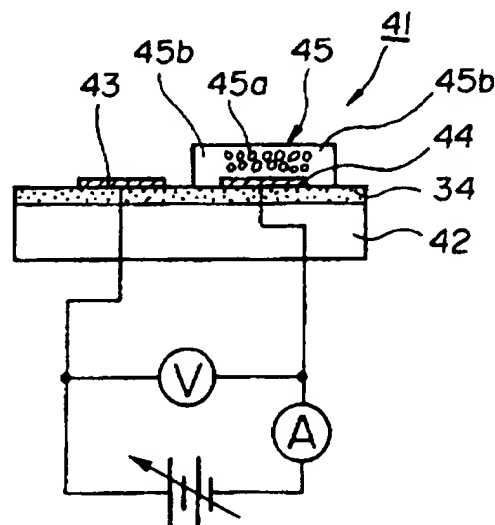
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素センサ

(57)【要約】

【構成】 本発明の酸素センサは、イオン導電体34の一方の面に少なくとも一対の電極43、44が形成され、少なくとも負の電極44に被覆層45が形成され、被覆層45の電極上部に位置する部分45aは酸素を通過させることのできる無機材料から、前記以外の部分45bは無機材料と整合性の良い気密性の金属材料からなり、これらの電極に所定の電圧を印加することにより、イオン導電体中に取り込まれた酸素が酸素ポンピング作用によりイオン導電体中を流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から試料ガス中の酸素濃度が測定される。無機材料は電極を被覆する金属層の電極上部に位置する部分を陽極酸化してなる。

【効果】 限界電流特性のバラツキを極めて小さくすることができる。また、イオン導電体の両面に別々の工程により電極付けを行う必要がなくなり、製造工程が簡単化され製造コストも低減される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン導電体の一方の面に少なくとも一対の電極が形成され、これらの電極の少なくとも負の電極に被覆層が形成され、

該被覆層の電極上部に位置する部分は酸素を通過させることのできる無機材料からなるとともに、前記以外の部分は前記無機材料と整合性の良い気密性を有する金属材料からなり、

これらの電極に所定の電圧を印加することにより、該イオン導電体中に取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により前記イオン導電体中をイオンとなって流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から、前記試料ガス中の酸素濃度が測定されることを特徴とする酸素センサ。

【請求項2】 請求項1記載の酸素センサにおいて、前記無機材料は、前記電極を被覆する金属層の該電極上部に位置する部分を陽極酸化してなることを特徴とする酸素センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、地下室等における酸欠事故防止、エンジンやボイラー等の燃焼管理等に用いて好適な限界電流式の酸素センサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、安定化ジルコニアをイオン導電体として用いた限界電流式の酸素センサが提案され実用化されている。この酸素センサは、純粋なジルコニア ( $ZrO_2$ ) に添加物としてイットリア ( $Y_2O_3$ )、マグネシア ( $MgO$ )、カルシア ( $CaO$ ) 等の酸化物を数mol%程度固溶させて低温までホタル石型立方晶を保持させた安定化ジルコニアをイオン導電体として用いたものであって、広範囲の酸素分圧の検知が可能、応答速度が速い、起電力が安定、高温雰囲気中で使用可能等の様々な特徴があるために、地下室等の密室における酸欠事故防止、溶鋼中の酸素濃度測定、エンジンやボイラー等の燃焼管理、公害計測用等様々な目的に適合したセンサである。

【0003】上記酸素センサとしては、例えば、図8に示す様な厚膜型構造の酸素センサが知られている。この酸素センサ1は安定化ジルコニア (例えば、 $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ ) 等のイオン導電性を有する薄厚の固体電解質からなるイオン導電体2と、このイオン導電体2の両面にそれぞれ形成され一定のセンサ監視電圧が印加される多孔質の白金の電極3、4と、イオン導電体2の電極3側に結晶化ガラス5、5により接合され、かつ、中央部に上下に貫通する気体拡散孔6が形成されたセラミックキャップ7と、該セラミックキャップ7の上面に形成された加熱用ヒーター8とから概略構成されている。なお、前記セラミックキャップ7は、極めて酸素透過性のよい無機多孔質体、例えば多孔質アルミナ等に

置き換えてもよい。そして、前記酸素センサ1では、ヒーター8に所定の電圧を印加し、かつ両電極3、4間に所定の電圧を印加した状態にしておく、気体拡散孔6を通してイオン導電体2中に取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により該イオン導電体2中をイオンとなって流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から前記試料ガス中の酸素濃度が測定される。

【0004】また、図9に示す酸素センサ11の様に、セラミックキャップ7に気体拡散孔6を形成せず、イオン導電体2の中央部に上下に貫通する気体拡散孔12を形成したものも知られている。そして、この構成の酸素センサ11においても、イオン導電体2の気体拡散孔12から取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により該イオン導電体2中をイオンとなって流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から前記試料ガス中の酸素濃度が測定される。

【0005】また、図10に示す酸素センサ21の様に、イオン導電体2の電極3の上部全体を内面に気密性のあるガラス膜22が形成されたセラミックキャップ23により覆った構造のものも知られている。そして、この構成の酸素センサ21においても、イオン導電体2の気体拡散孔12から取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により該イオン導電体2中をイオンとなって流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から前記試料ガス中の酸素濃度が測定される。

【0006】また、薄膜型構造の酸素センサとしては、例えば、図11に示す様な構造の酸素センサ31が知られている。この酸素センサ31は、酸素透過性の基板32の上に、電極33、イオン導電体34、電極35が順次積層された構造である。そして、この酸素センサ31においては、基板32側から取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により該イオン導電体34中をイオンとなって流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から前記試料ガス中の酸素濃度が測定される。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述した酸素センサ1～31においては、いずれも安定化ジルコニア等のイオン導電体の両面に電極が形成されているために、そのイオン電流特性はイオン導電体2、34の厚みに大きく依存することとなり、これらのイオン導電体2、34に対しては、厚みを高度に制御することが要求される。しかしながら、実際の製造工程では、厚膜の場合ではスクリーン印刷法が、また、薄膜の場合ではスパッタリング等が好適に用いられているが、いずれの方法においても前記イオン導電体2、34の厚みを高精度で制御することは極めて難しく、イオン電流特性のバラツキを小さくすることができないという欠点があった。また、上記の酸素センサ1～31においては、イオン導電体2 (34) の両面に別々の工程により精度良く電極3、4 (33、35) を形成する必要があり、製造工程

が複雑になるとともに製造コストも上昇するという欠点があった。これらの欠点は自動化ライン等を導入する際に障害となることから、上記の酸素センサ1〜31は、一般に大量生産化が困難であった。

【0008】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、上記の欠点を解決するとともに、高信頼性、小型化、低消費電力、低コスト等の優れた特徴を有する酸素センサを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は次の様な酸素センサを採用した。すなわち、請求項1記載の酸素センサは、イオン導電体の一方の面に少なくとも一対の電極が形成され、これらの電極の少なくとも負の電極に被覆層が形成され、該被覆層の電極上部に位置する部分は酸素を通過させることのできる無機材料からなるとともに、前記以外の部分は前記無機材料と整合性の良い気密性を有する金属材料からなり、これらの電極に所定の電圧を印加することにより、該イオン導電体中に取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により前記イオン導電体中をイオンとなつて流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から、前記試料ガス中の酸素濃度が測定されることを特徴としている。

【0010】また、請求項2記載の酸素センサは、請求項1記載の酸素センサにおいて、前記無機材料は、前記電極を被覆する金属層の該電極上部に位置する部分を陽極酸化してなることを特徴としている。

【0011】上記の酸素を通過させることのできる無機材料は、例えば多孔質アルミナ ( $Al_2O_3$ )、 $Y_2O_3$ を1ないし15mol%添加した多孔質のイットリア安定化ジルコニア等の多孔質セラミックスが好ましい。また、前記無機材料と整合性の良い気密性を有する金属材料は、前記多孔質セラミックスの構成元素であり気密性を有する金属、例えば多孔質アルミナに対してはアルミニウム (Al) 金属、また、多孔質のイットリア安定化ジルコニアに対してはイットリウム (Y) を2ないし30mol%添加したジルコニウム (Zr) 合金等が好ましい。

【0012】

【作用】本発明の請求項1記載の酸素センサでは、酸素を通過させることのできる無機材料を通過して前記イオン導電体中に取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により前記イオン導電体中、特に該イオン導電体の表面層をイオンとなつて流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から、前記試料ガス中の酸素濃度が測定される。

【0013】また、少なくとも負の電極に形成された被覆層は、該被覆層の電極上部に位置する部分が酸素を通過させることのできる無機材料からなるとともに、前記以外の部分が前記無機材料と整合性の良い気密性を有す

る金属材料からなることにより、負の電極上部のみに選択的に酸素を通過させることが可能になり、酸素センサの限界電流特性のバラツキを極めて小さくすることが可能になる。また、イオン導電体の表面層の特性を効果的に利用することにより、イオン導電体の厚みは機械的強度を充分満足する厚みであれば良く、特に高精度で制御する必要がなくなる。

【0014】また、イオン導電体の一方の面に電極を形成することにより、イオン導電体の両面に別々の工程により電極付けを行う必要がなくなり、製造工程が簡単化され製造コストも低減される。

【0015】また、請求項2記載の酸素センサでは、前記電極を被覆する金属層の該電極上部に位置する部分を陽極酸化して酸素を通過させることのできる無機材料とすることにより、前記金属材料の該無機材料への変化が連続的となり、これら金属材料と無機材料との接合面に生ずるストレスが小さくなり、耐久性を向上させることが可能となる。また、印加電圧または電流の大きさを調整することにより、前記無機材料の気孔率を調整することが可能になる。

【0016】

【実施例】以下、本発明の酸素センサの各実施例について図面に基づき説明する。

(実施例1) 図1は、本発明の実施例1の酸素センサ41を示す正断面図である。この酸素センサ41は、シリコン (Si) 基板42と、該Si基板42の上面に形成された安定化ジルコニア (例えば、 $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ ) 等からなる薄膜のイオン導電体34と、該イオン導電体34の上面に10 $\mu m$ の間隔をおいて形成され矩形形状の多孔質の白金の正電極43及び負電極44と、該負電極44の上に形成された無機材料の被覆層45とから概略構成されている。

【0017】被覆層45の負電極44上部に位置する部分45aは多孔質アルミナ ( $Al_2O_3$ ) からなる酸素を通過させることのできる無機材料により、また、前記以外の部分45bは緻密なアルミニウム (Al) からなる前記無機材料と整合性の良い気密性を有する金属材料によりそれぞれ構成されている。

【0018】上記の酸素を通過させることのできる無機材料としては、前記多孔質アルミナ以外に、例えば、 $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ 、 $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ 等の多孔質イットリア安定化ジルコニアが好適に用いられる。また、前記無機材料と整合性の良い気密性を有する金属材料としては、前記Al以外に、例えば、 $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ に対してはZr-16mol%Yのジルコニウム合金、 $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ に対してはZr-6mol%Yのジルコニウム合金が好適に用いられる。

【0019】次に、被覆層45の形成方法について図2に基づき説明する。同図(a)に示すように、Si基板

42の上面にイオン導電体34、正電極43及び負電極44を順次形成し、その後、負電極44上にA1膜51を形成する(基板52)。

【0020】次いで、定電流電源の出力端のプラス側を負電極44に接続し、同マイナス側を別途用意したステンレス板53に接続し、これらの基板52及びステンレス板53を4Nのリン酸( $H_3PO_4$ )水溶液54中に浸漬し、基板52とステンレス板53との間に所定の電流を流す(同図(b))。この間に、A1膜51の負電極44上の部分51aが陽極酸化され、多孔質アルミナに変化する。この様にして、負電極44の上に被覆層45を形成することができる。

【0021】図3は酸素センサ41の限界電流特性を示す図である。この図は、該酸素センサ41を300℃に加熱し、電極43、44間に印加される電圧の大きさを变化させた場合に得られる電流の大きさをグラフ化したものである。図3から、この実施例1の酸素センサ41は、良好な限界電流特性を示すことがわかる。しかも、限界電流特性のバラツキが小さく被覆層45の多孔質アルミナは極めて均一である。

【0022】以上説明した様に、上記実施例の酸素センサ41によれば、Si基板42の上面に形成された薄膜のイオン導電体34と、該イオン導電体34の上面に形成された正電極43及び負電極44と、該負電極44の上に形成された無機材料の被覆層45とからなることとしたので、負電極44の上部のみに選択的に酸素を通過させることができ、酸素センサの限界電流特性のバラツキを極めて小さくすることができる。また、イオン導電体34の表面層の特性を効果的に利用することにより、イオン導電体34の厚みは機械的強度を充分満足する厚みとすれば良く、特に高精度で制御する必要がなくなる。

【0023】また、イオン導電体34の一方の面に正電極43及び負電極44を形成することとしたので、製造工程を簡単化することができ、製造コストを低減することができる。

【0024】また、被覆層45の負電極44上部に位置する部分45aの金属を陽極酸化することにより酸素を通過させることのできる無機材料(多孔質アルミナ)を形成してなることとしたので、前記金属材料の該無機材料への変化が連続的となり、これら金属材料と無機材料との接合面に生ずる熱的及び機械的ストレスを小さくすることができ、耐久性を向上させることができる。また、印加電圧または電流の大きさを調整することにより、前記無機材料の気孔率を調整することができる。したがって、試料ガス中の酸素を選択的に通過させることができ、酸素センサとしての感度を向上させることができる。

【0025】(実施例2)図4は、本発明の実施例2の酸素センサ61を示す正断面図である。この酸素センサ

61は、Si基板42と、イオン導電体34と、正電極43及び負電極44と、これらの電極43、44の上に形成された無機材料の被覆層62とから概略構成されている。被覆層62の電極43、44それぞれの上部に位置する部分62a、62bは多孔質アルミナから、また、前記以外の部分62c、…は緻密なA1からそれぞれ構成されている。

【0026】被覆層62は、実施例1の被覆層45と同様に、電極43、44上にA1膜を形成し、このA1膜の電極43、44の各上部に位置する部分を陽極酸化することにより形成することができる。この酸素センサ61においても、上述した酸素センサ41と同様の作用・効果を得ることができる。

【0027】(実施例3)図5は、本発明の実施例3の酸素センサ71を示す正断面図である。この酸素センサ71は、Si基板42の表面に酸化膜( $SiO_2$ 膜)72を形成し、この酸化膜72の上にイオン導電体34、正電極43及び負電極44を順次形成し、該負電極44の上に被覆層45を形成したものである。この酸素センサ71においても、上述した酸素センサ41、61と同様の作用・効果を得ることができる。

【0028】(実施例4)図6は、本発明の実施例4の酸素センサ81を示す正断面図である。この酸素センサ81は、Si基板42上にイオン導電体34、5対の正電極43及び負電極44を順次形成し、各負電極44の上に被覆層45を形成したものである。

【0029】図7は酸素センサ81の限界電流特性を示す図である。この図においては、該酸素センサ81を300℃に加熱し、電極43、44間に印加される電圧の大きさを变化させた場合に得られる電流の大きさをグラフ化した。図7から、この実施例4の酸素センサ81は、良好な限界電流特性を示すことがわかる。

【0030】この酸素センサ81においても、上述した酸素センサ41、61、71と同様の作用・効果を得ることができる。

【0031】

【発明の効果】以上詳細に説明した様に、本発明の請求項1記載の酸素センサによれば、イオン導電体の一方の面に少なくとも一対の電極が形成され、これらの電極の少なくとも負の電極に被覆層が形成され、該被覆層の電極上部に位置する部分は酸素を通過させることのできる無機材料からなるとともに、前記以外の部分は前記無機材料と整合性の良い気密性を有する金属材料からなり、これらの電極に所定の電圧を印加することにより、該イオン導電体中に取り込まれた試料ガス中の酸素が酸素ポンピング作用により前記イオン導電体中をイオンとなって流れ、この酸素イオンをキャリアとする電流値から、前記試料ガス中の酸素濃度が測定されることとしたので、負の電極上部のみに選択的に酸素を通過させることができ、酸素センサの限界電流特性のバラツキを極めて

小さくすることができる。また、イオン導電体の表面層の特性を効果的に利用することにより、イオン導電体の厚みは機械的強度を充分満足する厚みであれば良く、特に高精度で制御する必要がなくなる。

【0032】また、イオン導電体の一方の面に電極を形成することにより、イオン導電体の両面に別々の工程により電極付けを行う必要がなくなり、製造工程が簡単化され製造コストも低減される。

【0033】また、請求項2記載の酸素センサによれば、請求項1記載の酸素センサにおいて、前記無機材料は、前記電極を被覆する金属層の該電極上部に位置する部分を陽極酸化してなることとしたので、前記金属材料の該無機材料への変化が連続的となり、これら金属材料と無機材料との接合面に生ずる熱的及び機械的ストレスを小さくすることができ、耐久性を向上させることができる。また、印加電圧または電流の大きさを調整することにより、前記無機材料の気孔率を調整することができる。したがって、試料ガス中の酸素を選択的に通過させることができ、酸素センサとしての感度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1の酸素センサを示す正断面

図である。

【図2】 本発明の実施例1の酸素センサの被覆層の形成方法を示す図である。

【図3】 本発明の実施例1の酸素センサの限界電流特性を示す図である。

【図4】 本発明の実施例2の酸素センサを示す正断面図である。

【図5】 本発明の実施例3の酸素センサを示す正断面図である。

【図6】 本発明の実施例4の酸素センサを示す正断面図である。

【図7】 本発明の実施例4の酸素センサの限界電流特性を示す図である。

【図8】 従来の酸素センサを示す正断面図である。

【図9】 従来の酸素センサを示す正断面図である。

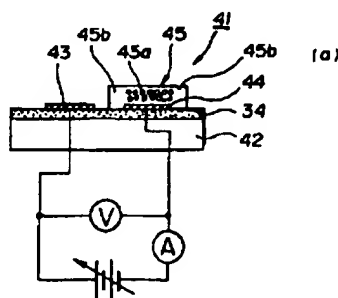
【図10】 従来の酸素センサを示す正断面図である。

【図11】 従来の酸素センサを示す正断面図である。

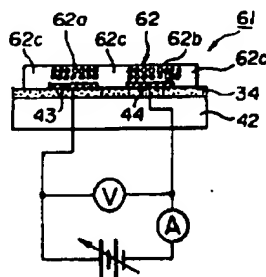
【符号の説明】

41 … 酸素センサ、42 … 基板、34 … イオン導電体、43 … 正電極、44 … 負電極、45 … 被覆層、61 … 酸素センサ、62 … 被覆層、71 … 酸素センサ、72 … 酸化膜、81 … 酸素センサ。

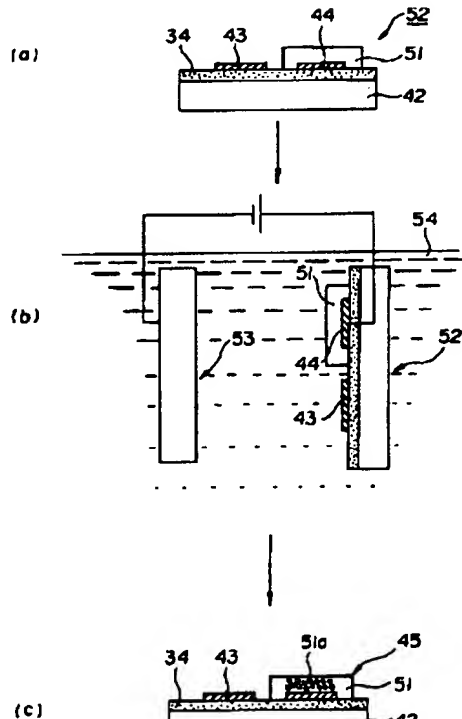
【図1】



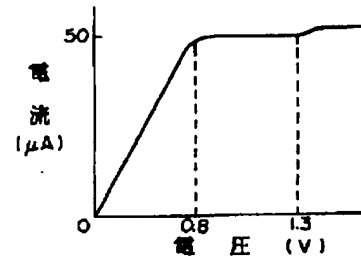
【図4】



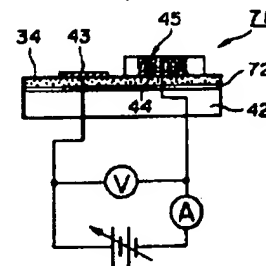
【図2】



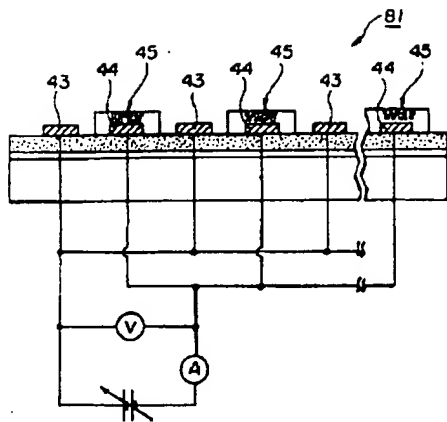
【図3】



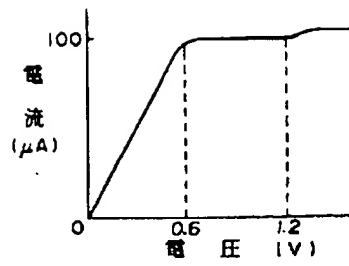
【図5】



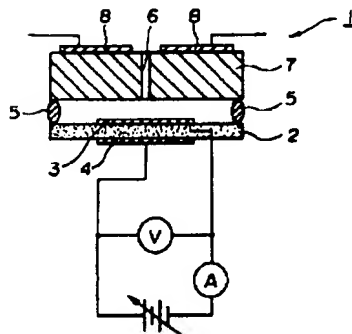
【図6】



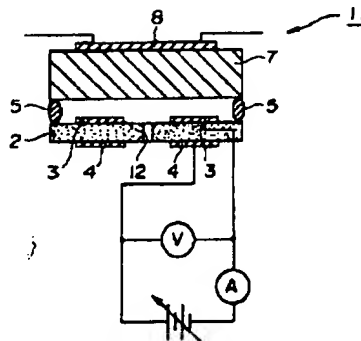
【図7】



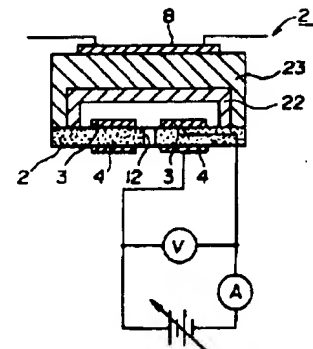
【図8】



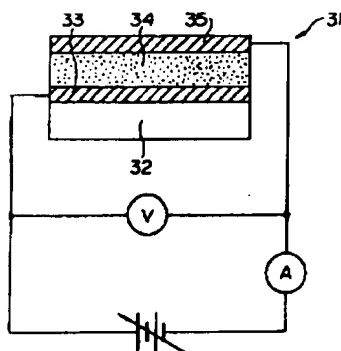
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 嘉則  
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内